

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WiGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
14. SEPTEMBER 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 889 749

KLASSE 12p GRUPPE 10

A.682 IVc / 12p

Ludwig Jacob Christmann, Bronxville, N. Y., und  
George H. Foster, Stamford, Conn. (V. St. A.)  
sind als Erfinder genannt worden

American Cyanamid Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

## Verfahren zur Herstellung von Melamin und seinen Desaminierungsprodukten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 30. März 1940 an  
Patentanmeldung bekanntgemacht am 18. Dezember 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. Juli 1953

Die Schutzdauer des Patents ist nach Gesetz Nr. 8 der Alliierten Hohen Kommission verlängert

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Melamin und seinen festen Desaminierungsprodukten, wie Melam, Melem und Mellon, durch Hitzeumwandlung von Dicyandiamid bei hohen Temperaturen und im wesentlichen bei Atmosphärendruck. Wesentlich ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne Zuhilfenahme von teuren Druckapparaturen gute Ausbeuten an reinen Produkten ergibt.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das geschmolzene Dicyandiamid bei praktisch Atmosphärendruck in Form dünner Filme in Berührung mit großen Oberflächen von hoher Wärmekapazität erhitzt wird, und zwar vorzugsweise bei Anwesenheit eines Stromes von heißen Gasen, wie z. B. Verbrennungsgasen, die flüchtige Umwand-

lungsprodukte des Dicyandiamids, sobald sie gebildet werden, entfernen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Vorteil in einer Kugelmühle durchgeführt werden, die Stahlkugeln von nicht weniger als 0,64 cm Durchmesser enthält, wobei das Gewicht der Kugeln mehr als das Zweifache des Dicyandiamids, das zu irgendeinem Zeitpunkt in dem Ofen anwesend ist, beträgt. Der Ofen wird auf Temperaturen, die oberhalb des Schmelzpunktes des Dicyandiamids liegen, und zwar vorzugsweise auf Temperaturen von 225 bis 350° C, erhitzt, und zwar entweder durch einen Brenner, der das Äußere des Ofens erhitzt, oder durch heiße Verbrennungsgase, die unmittelbar in und durch den Ofen strömen. Es können auch beide Erhitzungsarten kombiniert angewendet werden.

Die flüchtigen Produkte aus dem Ofen können anschließend von den Gasen getrennt und in Form eines Melamins von 80%iger oder noch höherer Reinheit kondensiert werden; während das nicht-  
 5 flüchtige Material vorzugsweise einem flüssigen Reinigungsprozeß unterworfen wird, um das in ihm enthaltene Melamin von etwa vorhandenem nicht-umgesetztem Dicyandiamid bzw. von Melam, Melem und Mellon abzutrennen. Die Abtrennung in der  
 10 flüssigen Phase kann dadurch vervollständigt werden, daß man die verschiedenen Löslichkeiten der einzelnen Komponenten in Wasser ausnützt, obwohl die Abtrennung auch durch Verwendung anderer Lösungsmittel erzielt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll in näheren Einzelheiten im folgenden in Verbindung mit den Zeichnungen erläutert werden.

Fig. 1 ist ein schematisches Schaubild einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 stellt die Kurven der relativen Löslichkeiten von Dicyandiamid, Melamin und der Melamin-desaminierungsprodukte (Melam, Melem und Mellon) in Wasser dar.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird das Dicyandiamid aus dem Zulaufgefäß 1 in den Umwandlungs-  
 25 ofen 2 geleitet, der zweckmäßig die Form einer rotierenden Kugelmühle besitzt. Dieser Ofen kann auf einer Temperatur von 225 bis 350° C gehalten werden, obwohl eine Temperatur von etwa 300° C besonders günstig ist. Die Mittel, um dem Ofen Wärme zuzuführen, sind zweckmäßig ein Brenner, der so angeordnet ist, daß er das Äußere des Ofens erhitzt. Andererseits können  
 30 aber auch die heißen Verbrennungsprodukte unmittelbar in den Ofen geführt werden, um die Wärme auf das zu behandelnde Material zu übertragen.

Wenn die Temperatur den Schmelzpunkt des Dicyandiamids erreicht, schmilzt dasselbe und bedeckt die Kugeln mit einem dünnen Film. Infolge der Tatsache, daß das Volumen jeder Kugel viel größer ist als das Totalvolumen des Dicyandiamidfilms auf ihrer Oberfläche, ist es sehr einfach, die Ofentemperatur durch Abführen der  
 45 exothermischen Reaktionswärme zu kontrollieren. Da die Kugeln aufeinanderfallen, haben sie die Tendenz, das in den Ofen eingeführte Dicyandiamid zu zerreiben, wodurch die Bildung von Klumpen oder zusammenhängenden Kristallen verhindert wird, was eine vollständigere Umsetzung erleichtert. Soweit Erhitzungsprodukte gebildet werden, werden sie in der gleichen Weise in einem Zustand von weitgehender Unterteilung gehalten.  
 50 Infolgedessen werden nicht nur die Ofenwände von der Ansammlung von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukten freigehalten, durch die pulverisierende und zerkleinernde Wirkung des wärmeabsorbierenden Mediums ist auch eine freie  
 55 Strömung der Ofenprodukte gewährleistet.

Wenn es gewünscht wird, kann ein Strom von Luft oder inertem Gas durch den Ventilator 3 durch den Umwandlungs-  
 60 ofen 2 hindurchgesaugt werden,

um die Entfernung von Rauch und gasförmigen Zersetzungsprodukten, wie Ammoniak, zu unterstützen; indessen ist in denjenigen Fällen, in denen die Wärmequelle aus einem Brenner besteht, dessen Gase in den Ofen geführt werden, die Bewegung dieser Gase für den angestrebten Zweck ausreichend. Um den Rauch und das Gas aus dem Ofen aufzunehmen, während die gasförmigen Produkte nach außen streichen, ist ein Sackfilter 4 od. dgl. vorgesehen. Insoweit als diese gasförmigen  
 65 Produkte nennenswerte Mengen von Ammoniak enthalten, können sie zu irgendeinem beliebigen Zweck benutzt werden. Es wurde gefunden, daß der Inhalt des Sackfilters bis zu 80% Melamin und im übrigen Dicyandiamid und Desaminierungs-  
 70 produkte darstellt.

Die im dem Umwandlungs-  
 80 ofen verbleibenden Materialien, die etwa 35 bis 40% Melamin enthalten, werden dann dem Rückstandsgefäß 5 zugeführt und zusammen mit dem Inhalt des Sackfilters 4 in den Lösungstank 6 entleert, der Wasser von etwa 100° C enthält. Dieser Tank ist zweckmäßig mit Dampfschlangen oder ähnlichen Erhitzungsmitteln ausgestattet, um die Temperatur auf der gewünschten Höhe zu halten.

In dem Tank werden das Dicyandiamid und Melamin gelöst, während die Desaminierungs-  
 90 produkte als Rückstand zurückbleiben. Das gesamte Produkt aus dem Lösungstank 6 wird dann in den Lagertank 7 übergeführt. Erforderlichenfalls können sowohl der Lösungs- als auch der Lagerungstank mit geeigneten Rührvorrichtungen  
 95 ausgerüstet werden.

Die wässrige Lösung aus Dicyandiamid und Melamin zusammen mit den suspendierten Desaminierungsprodukten wird dann einem Filter oder einer anderen Trennvorrichtung 8 zugeführt, von der das Melamin und das nichtumgesetzte Dicyandiamid enthaltende Filtrat in den Vorrats-  
 100 tank 9 gelangt, der mit Erhitzungsmitteln ausgerüstet ist, um den Inhalt auf etwa 100° C zu halten.

Zur Trennung des gelösten Melamins von dem Dicyandiamid macht man von seiner geringeren Löslichkeit in Wasser Gebrauch, die in Fig. 2 dargestellt ist. Es sei erwähnt, daß bei etwa 70° C die Löslichkeit von Dicyandiamid derart ist, daß es in Lösung verbleibt, während wesentliche Mengen an Melamin ausgefällt werden. In der Folge wird dann aus dem Lagerungstank 9 die Lösung einem ersten Kristallisationsturm 10 zugeführt, in dem die Temperatur durch irgendwelche geeignete Maßnahmen auf etwa 70° C erniedrigt wird. In diesem  
 110 Turm kristallisiert ein großer Teil des Melamins aus. Diese Kristalle werden von der Flüssigkeit, die zu dem zweiten Kristallisationsturm geht, abgetrennt, und die feuchten Kristalle gelangen dann mit der anhaftenden Mutterlauge zu einer Zentrifuge 11 od. dgl. Der Melamin Kuchen wird dann bei etwa 70° C mit frischem Wasser behandelt und die so gewaschenen Kristalle dem Trockner 12 zugeführt, wo das verbleibende Wasser verdampft wird. Als Ergebnis dieser Kristallisationsstufe wird  
 125 ein Produkt von etwa 90% Reinheit erhalten. Falls

es gewünscht wird, kann das Produkt nochmals aus Wasser umkristallisiert werden, um anhaftende kleine Anteile von nicht umgewandeltem Dicyandiamid zu entfernen.

Die von den Melaminkristallen in der Zentrifuge 11 abgetrennten kleinen Mengen an anhaftender Mutterlauge werden mit dem Waschwasser von dem Melamin in einen Waschtank 13 zurückgeführt, der auch den von dem Filter 8 erhaltenen Kuchen aufnimmt. Dieser Kuchen enthält alle Desaminierungsprodukte, denn diese sind, wie aus Fig. 2 ersichtlich, in Wasser im wesentlichen unlöslich.

Die Lösung aus dem Kristallisationsturm 10, die noch beträchtliche Mengen an Melamin und im wesentlichen das gesamte nichtumgesetzte Dicyandiamid enthält, wird dann einem zweiten Kristallisationsturm 14 zugeführt, in dem die Temperatur durch geeignete Maßnahmen so weit erniedrigt wird, daß das meiste Dicyandiamid auskristallisiert. Um dies zu erreichen, wird eine Temperatur, die niedriger ist als 70° C, d. h. vorzugsweise eine Temperatur von 30° C, angewendet. Wie sich aus Fig. 2 ergibt, ist dies eine geeignete Temperatur. Das so kristallisierte und noch kleine Mengen an anhaftender, Melamin enthaltender Mutterlauge enthaltende Dicyandiamid wird von der Mutterlauge mittels der Zentrifuge 15 getrennt und die Dicyandiamidkristalle dem Trockner 16 zugeführt, wo die restliche Feuchtigkeit entfernt wird. Die im wesentlichen trockenen Kristalle werden dann durch Einführung in das Zulaufgefäß 1 wieder dem Kreisprozeß zugeführt.

Die Mutterlauge aus dem zweiten Kristallisationsturm 14 und der Zentrifuge 15, die noch etwas Melamin und Dicyandiamid enthält, wird zur Wiedergewinnung dieser Substanzen in den Waschtank 13 zurückgeführt.

In dem Tank 13 wird der Kuchen von dem Filter 8, der im wesentlichen aus den praktisch wasserunlöslichen Desaminierungsprodukten und restlichen Mengen von Dicyandiamid und Melamin besteht, mit Wasser von einer Temperatur von etwa 100° C gerührt. Dies hat die Wirkung, daß das enthaltene Melamin und Dicyandiamid praktisch gelöst werden, so daß der Kuchen, wenn der gesamte Inhalt dieses Tanks zu dem Filter oder einer anderen Trennvorrichtung 17 weitergeleitet ist, aus den festen Desaminierungsprodukten besteht, die weitgehend rein sind und in einem Ofen 18 getrocknet und beliebigen Verwendungszwecken zugeführt werden können. Die Mutterlauge aus dem Filter 17 gelangt zu dem Lösungstank 6 zurück, wo sie erneut in den Kreisprozeß eingesetzt wird.

#### Beispiel 1

Temperatur des Umwandlungssofens 260° C; Einsatz 5200 Teile Dicyandiamid; im Sackfilter wiedergewonnen 710 Teile, enthaltend 70 Teile Dicyandiamid, 538 Teile Melamin, 102 Teile Desaminierungsprodukte; im Rückstandsgefäß wiedergewonnen 4290 Teile, enthaltend 124 Teile Dicyandiamid, 1712 Teile Melamin, 2454 Teile Desaminierungsprodukte.

Eine praktisch vollständige Trennung und Wiedergewinnung dieser Produkte wurde durch Kristallisation aus Wasser erzielt. Das Dicyandiamid wurde in den Kreisprozeß zurückgeführt.

#### Beispiel 2

Temperatur des Umwandlungssofens 320° C; Einsatz 8600 Teile Dicyandiamid; im Sackfilter wiedergewonnen 950 Teile, enthaltend 187 Teile Dicyandiamid, 709 Teile Melamin, 54 Teile Desaminierungsprodukte; im Rückstandsgefäß wiedergewonnen 7500 Teile, enthaltend 307 Teile Dicyandiamid, 3100 Teile Melamin, 4093 Teile Desaminierungsprodukte.

Die Abtrennung und Wiedergewinnung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Während im vorstehenden eine bevorzugte Methode zur Abtrennung der gewünschten Verbindungen aus dem Ofenprodukt unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel beschrieben wurde, ist es auch möglich, das Dicyandiamid von den übrigen Produkten auf Grund seiner verschiedenen Löslichkeit in Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Glykol, Aceton und Pyridin, abzutrennen. Der Filterkuchen einer derartigen Trennung, der aus Melamin und seinen Desaminierungsprodukten besteht, kann dann mit heißem Wasser behandelt werden, um das Melamin herauszulösen, wobei dessen Wiedergewinnung durch Kristallisation vervollständigt wird.

Alternativ kann das Ofenprodukt auch so gereinigt werden, daß die Mischung unter vermindertem Druck oder bei Atmosphärendruck in einem Strom von inertem Gas auf eine solche Temperatur erhitzt wird, daß das Melamin heraussublimiert und sich auf einer kühlen Fläche kondensiert.

100 Teile des nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Ofenrückstandes, der etwa 37% Melamin enthält, werden z. B. unter vermindertem Druck auf 285° C erhitzt. Das auf diese Weise gewonnene sublimierte Melamin zeigt bei der Analyse einen Reinheitsgrad von 99%. Insoweit als der Kessel über die Umwandlungstemperatur des Dicyandiamids erhitzt wurde, wurden beträchtliche Mengen dieses Materials in dem Rückstand in Melamin umgewandelt, das ebenfalls heraussublimiert, so daß die Desaminierungsprodukte in dem Kessel verblieben. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Reinigungsmethode mit den Umwandlungsstufen, wie sie oben bezüglich der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben wurden, kombiniert werden kann.

Im vorstehenden wurde ein Verfahren beschrieben, durch das Melamin und/oder seine Desaminierungsprodukte vorteilhaft durch einen einfachen Abtrennungs- und Gewinnungsprozeß erhalten werden können. Insoweit als Melamin und die Desaminierungsprodukte bei bestimmten Anwendungsgebieten zusammen verwendet werden können, ist die Herstellung einer dieser Verbindungen unter Ausschluß der anderen durchaus nicht notwendig. Die Desaminierungsnebenprodukte (Melamin, Melem und

Mellen) stellen aber auch dort, wo das Melamin das am meisten erwünschte Produkt ist, in keiner Weise einen Verlust dar, da sie einer Reihe von Verwendungszwecken zugeführt werden können, besonders infolge des hohen Reinheitsgrades, wie er bei dem vorliegenden Verfahren erzielt wird.

Während die Erfindung an Hand bestimmter Beispiele näher erläutert wurde, soll doch darauf hingewiesen werden, daß sie nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung einer Mischung von Melamin und seinen Desaminierungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß geschmolzenes Dicyandiamid in einem Ofen bei praktisch Atmosphärendruck in Form dünner Filme in Berührung mit ausgedehnten Flächen erheblicher

Wärmekapazität erhitzt wird, und zwar vorzugsweise in einem rotierenden Ofen, der eine Kugelmühle darstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung flüchtiger Umwandlungsprodukte, die anschließend kondensiert werden, heiße Gase durch den Ofen hindurchgeleitet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichtflüchtigen Ofenprodukte in einem Lösungsmittel für Melamin und Dicyandiamid, vorzugsweise in heißem Wasser, suspendiert, die Suspension zur Entfernung unlöslicher Bestandteile heiß filtriert, das Melamin bei erhöhten Temperaturen auskristallisieren läßt und entfernt und das Dicyandiamid bei niedrigen Temperaturen auskristallisieren läßt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

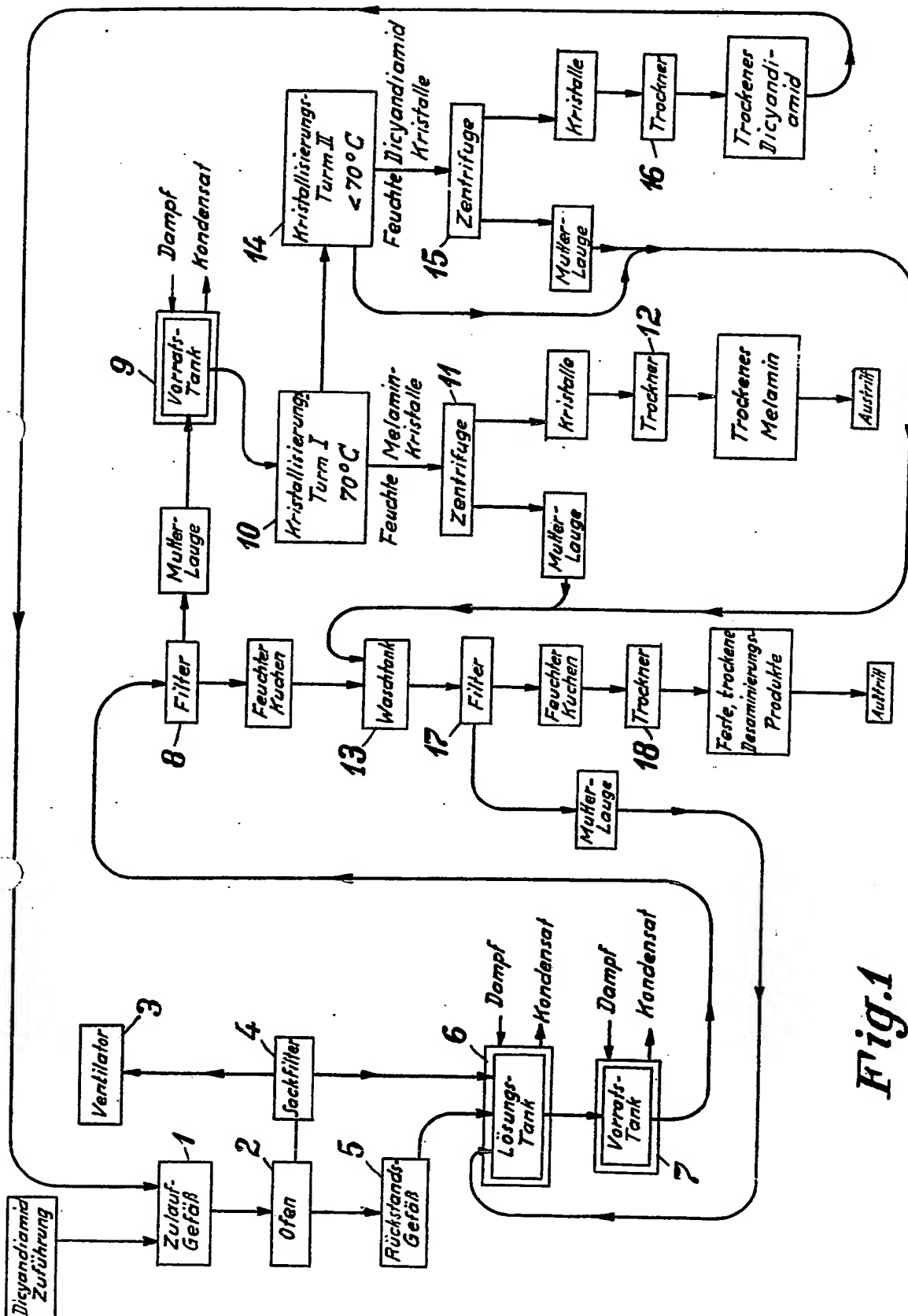
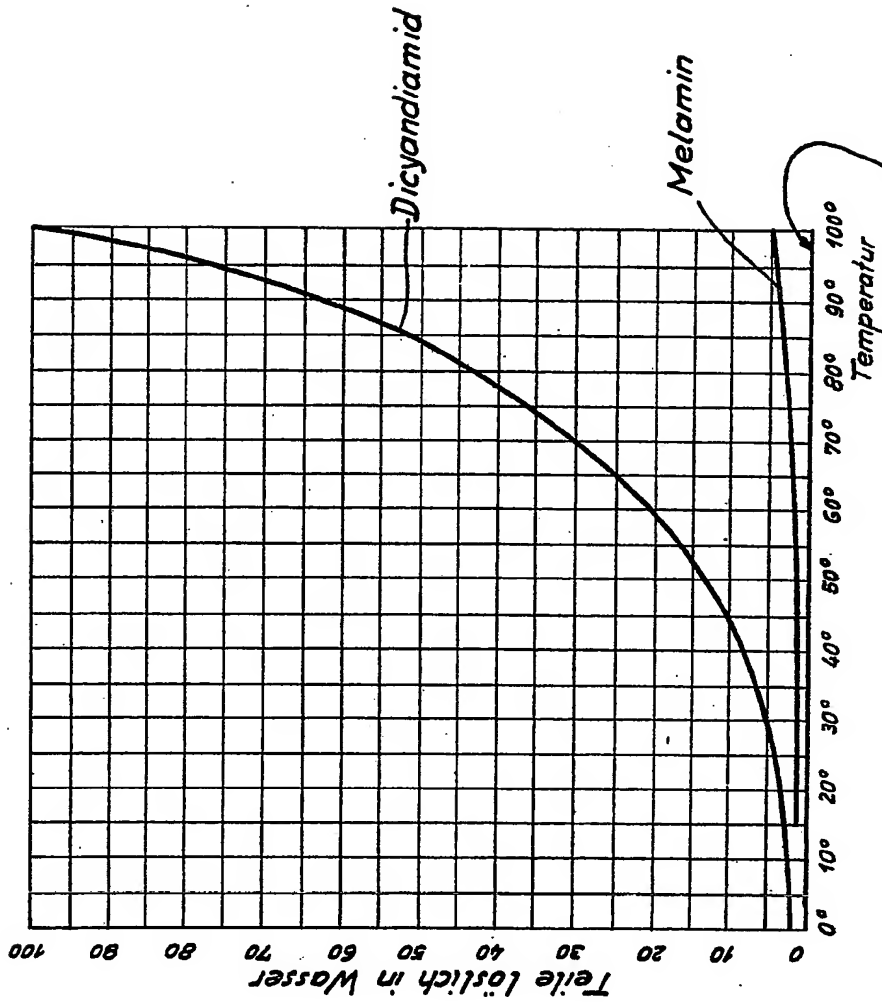


Fig. 1

Fig. 2

Kurven der Löslichkeit in Wasser



Feste Desaminierungs-Produkte